

# MODIFIED DOUBLE REPLACEMENT-TYPE PLATED METAL MATERIAL AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP10330950

Publication date: 1998-12-15

Inventor: KAWAGUCHI JUN; KAWAGOE RYOSUKE; MORI KAZUHIKO

Applicant: NIHON PARKERIZING

Classification:

- international: C23C18/34; C23C18/16; C23C18/31; C23C18/40; C23C18/44; C23C18/48; C23C18/52; C23C28/00; C23C18/16; C23C18/31; C23C28/00; (IPC1-7): C23C18/52; C23C18/34; C23C18/40; C23C18/44; C23C18/48

- European: C23C18/16B; C23C18/31; C23C28/00

Application number: JP19970157318 19970602

Priority number(s): JP19970157318 19970602

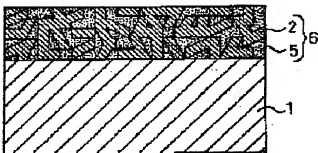
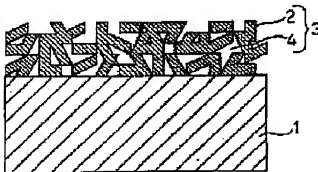
Also published as:

US6180179 (B1)

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP10330950

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To form a dense plating layer high in adhesion and capable of being provided with various functions as required by reforming the porosity of a replacement plating film. **SOLUTION:** A replacement plating film 3 with a metal II having a nobler oxidation-reduction potential than a metal I is formed on the surface of a substrate 1 of the metal I. An aq. soln. contg. the ion of a metal III different from the metals I and II and having a nobler oxidation-reduction potential than the metal I is brought into contact with the plating film 3 to fill the void 4 of the plating film 3 with the metal III-contg. deposit 5 (metal III, alloy or compd. of metal III), and a modified double replacement plating film 6 is formed.



**Family list**

2 family members for: **JP10330950**

Derived from 2 applications

Back to JP10330950

- 1 **MODIFIED DOUBLE REPLACEMENT-TYPE PLATED METAL MATERIAL AND ITS PRODUCTION**  
**Inventor:** KAWAGUCHI JUN; KAWAGOE RYOSUKE; **Applicant:** NIHON PARKERIZING  
(+1)  
**EC:** C23C18/16B; C23C18/31; (+1) **IPC:** C23C18/34; C23C18/16; C23C18/31 (+13)  
**Publication info:** **JP10330950 A** - 1998-12-15
- 2 **Displace deposition-plated and doping-modified metal material and process for producing same**  
**Inventor:** KAWAGUCHI JUN (JP); KAWAGOSHI RYOSUKE (JP); (+1) **Applicant:** NIHON PARKERIZING (US)  
**EC:** C23C18/16B; C23C18/31; (+1) **IPC:** C23C18/34; C23C18/16; C23C18/31 (+10)  
**Publication info:** **US6180179 B1** - 2001-01-30

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-330950

(43) 公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

FI

C 2 3 C 18/52

C 2 3 C 18/52

18/34

18/34

18/40

18/40

18/44

18/44

18/48

18/48

審査請求 未請求 請求項の数 5 FD (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平9-157318

(71) 出願人 000229597

(22) 出願日

平成9年(1997)6月2日

日本バーカライジング株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目15番1号

(72) 発明者 川口 純

東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本  
バーカライジング株式会社内

(72) 発明者 川越 亮助

東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本  
バーカライジング株式会社内

(72) 発明者 森 和彦

東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本  
バーカライジング株式会社内

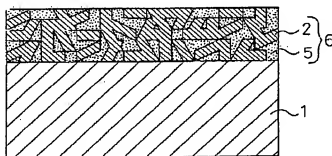
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 改良充填置換析出型めっき金属材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 置換析出型めっき皮膜の多孔性を改質し、緻密で密着性が高く、必要により各種機能性を付与されためっき層を形成する。

【解決手段】 (1) 金属I基材表面に、それよりも酸化還元電位が貴な金属IIの置換析出めっき皮膜3を形成し、(2) このめっき皮膜3に、金属I、IIとは異種で、金属Iよりも貴な酸化還元電位を有する金属III含有イオンを含む水溶液を接触させて、金属IIめっき皮膜3の空隙4中に金属III含有析出物(金属III、又は金属IIIの合金又は化合物)5を充填し、それによって改質充填めっき皮膜6を形成する。



- 1…金属I基材
- 2…析出金属II
- 3…置換析出型金属IIめっき皮膜
- 4…空隙
- 5…金属III含有析出物
- 6…改質充填めっき皮膜

る、このようなボラスなめっき皮膜は、その機械的強度や素材金属との密着性が不十分なことおよび耐食性が不足することなどの欠点を有し、実用上不満足なものである場合が多い。

【0006】従って、置換析出型めっき方法では基材形成素材金属と目的めっき金属との組み合わせに応じて、上記問題点に対して様々な対応がとられる。例えば、特開平2-61073号公報では、銅基板上に微細で緻密なスズめっき皮膜を高速で得ることを目的とし、また特開平2-185982号公報では、鉄鋼基板上に優れた密着性を有する銅めっき皮膜を得ることを目的として、それぞれめっき浴組成、特に添加剤に工夫を施すことにより上記欠点の克服を実現している。また、特開平3-153879号公報では、銅基板上にスズおよび半田めっき皮膜を厚付けすることを目的として、また特開平7-34254号公報ではアルミ基板上に密着性の良い亜鉛めっき皮膜を得ることを目的として、置換めっき工程の前処理方法および後処理方法にそれぞれ工夫を施すことにより上記欠点の克服を実現している。

【0007】しかし、これらの方法では、基材金属と目的めっき金属のそれぞれの組み合わせに対して独特の手段を用いることが必要であり、従って、これらの方法は、置換析出型めっき法一般に適用可能なものではない。このため、これらの先行技術においては目的に応じた複雑な対応が必要であること、めっき浴組成および工程が煩雑であるなどの欠点を有している。

【0008】一方、電気めっきや化学めっきにおいては、めっき皮膜に種々の機能を付与するための手段として、合金化するかわり合金めっき法、およびめっき液に予め微細な固体粒子を分散させてめっき皮膜にそれを共析させる分散めっき法などが行われている。しかし、置換析出型めっきにおいては、めっき金属の酸化還元電位が素材金属の酸化還元電位より貴でなければならないという要件があるから、使用可能な合金元素に限定があること、及ぼたえ合金化ができて、これら複数の金属のなかで、酸化還元電位が最も貴なものが優先的に析出するから、得られるめっき皮膜の組成制御が困難であることなどの問題点がある。さらに、置換析出型めっきに分散めっき法を適用する場合、前述のように置換析出型めっき法自体が、それによって得られる皮膜の膜厚及び機械的性質の制御が困難であるから、これを最外機械性表面層の形成に用いるには不適當であり、従ってその実例もほとんど見当らない。

【0009】すなわち、実用的な置換析出型めっきにおいては、そのほとんどが単一金属めっきであり、従ってその機能が限定される場合が多い。実際、工業上置換析出型めっき法を用いなければならない(代替技術では困難な)用途としては、アルミニウム系材料表面に目的金属めっきする場合の密着性を確保するために、その前処理として行われるジクレー処理(置換析出型亜鉛め

っき)が知られているだけである。

【0010】しかし、置換析出型めっき方法は、電気めっきと比較して電源が不要なので、設備上にはわけて単純であり、かつローコストであること、化学めっきと比較して浴組成が簡単でかつ化学的に安定であることなどの工業上のメリットを有しているから、置換析出型めっき方法を改良してその工業的利用分野を拡大することは工業上きわめて有益なことである。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術の抱える問題点を解決するためのものであり、低コストで安定した置換析出型めっき法自体の長所を活かしながら、金属材料の機能性表面処理として広く活用できるように、改質された置換析出型めっき皮膜を有する金属材料の製造方法およびそれを用いて得られた改質めっき皮膜を有する金属材料を提供しようとするものである。より具体的には、置換析出型めっき皮膜の機械的特性、特に密着性の膜厚依存性を軽減し、広い膜厚範囲においてめっき皮膜に優れた機械的特性を付与することができ、さらに置換析出型めっき皮膜を他の金属もしくはその化合物で複合化し、その機能性を向上させ得る改良された置換析出型めっき皮膜を有する金属材料の製造方法、およびその製品を提供しようとするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を解決するための手段について鋭意研究を行った結果、置換析出型めっきが、前述の皮膜形成メカニズムから明らかのように、ボラスなめっき皮膜を形成するという特性をむしろ積極的に利用して、ボラスな構造部、すなわち、置換析出めっき金属皮膜に、素材金属および置換析出めっき金属とは異なる第3の物質を化学的に充填することにより前記課題を解決できることを見だし、それによって上記課題の解決に成功した。

【0013】本発明に係る改質充填置換析出型めっき金属材料の製造方法は、(1)金属Iから形成された基材の表面に、金属Iの酸化還元電位よりも貴な酸化還元電位を有する少なくとも1種の金属IIのイオンを含有する水溶液に接触させて、前記金属I基材表面上に、前記金属IIの皮膜を析出形成させる置換析出型めっき皮膜の形成工程、および、(2)前記金属II皮膜、前記金属Iおよび金属IIとは異なる第3の物質を化学的に充填することによって前記課題の解決に成功した。

【0014】上記発明方法において、前記金属Iが、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄、鉄合金、銅、銅合金、亜鉛、および亜鉛合金から選ばれ、前記金属IIが使用された前記金属Iに応じて、スズ、鉛、インジウム、

ム、鉄、亜鉛、ニッケル、コバルト、金、銀、白金、パラジウム、ロジウムおよびイリジウム等から選ぶことができ、特にモリブデン、タングステン、バナジウム、レニウム、クロム、マンガン、アンチモン、銅、スズ、鉛、鉄、亜鉛、ニッケルおよびコバルトを用いることが好ましい。

【0023】また、金属III化合物として、金属IIを含有する錯イオン、例えば金属III酸素酸イオン、硫化物イオン、及びフッ化物イオンを形成するもの、例えば、モリブデン、タングステン、バナジウム、レニウム、クロム、マンガン、アンチモン、チタン、ジルコニウムから選ばれた金属IIIの錯イオン形成性化合物を用いることが好ましく、このような金属III錯イオンは、本発明の工程(2)において、還元されて主に酸化物、水和酸化物、硫酸含有化合物あるいはフッ素含有化合物となり、これが工程(1)により形成されためっき金属II皮膜の空隙部(気孔又はポイド)中に充填される。これらの金属III化合物は非晶質もしくは微結晶構造を有する場合が多いので、めっき金属II皮膜の空隙部をきわめて緻密に充填し、特にめっき皮膜に高い機械的強度が要求される用途に有効である。さらに、金属(III)としてクロムやマンガンが用いられると、これらの化合物により充填改質されためっき皮膜は、きわめて良好な耐食性を示す。

【0024】金属IIIとして、銅、スズ、鉛、インジウム、鉄、亜鉛、ニッケル、コバルト、金、銀、白金、パラジウム、ロジウムおよびイリジウム等のように金属状態まで還元されやすいものを用いる場合には、これらの金属によりめっき金属II皮膜を充填することが好ましい。従って、上記金属IIIは、金属IIめっき皮膜に、金属IIを合金化し、それによる機能性付与を目的とする場合に用いられることが好ましい。このように金属IIめっき皮膜に、金属IIIを金属状態で充填した場合、金属IIと金属IIIとは別工程で析出されているので、そのまでは得られるめっき皮膜は2相構造を有しているが、これに熟処理を施すことによりこれを合金化し、或いは金属間化合物を析出させて、单相構造にするなどの構造制御を行うことも可能である。

【0025】金属IIIの化合物イオンを含有する溶液の組成は、金属IIを置換析出型めっきする場合と同様に、素材金属Iに応じて選択することができる。すなわち、素材金属Iが亜鉛系もしくはアルミニウム系材料のような両性金属の場合には、金属III化合物含有溶液は酸性タイプおよびアルカリ性タイプのどちらでもよく、また素材金属Iが鉄系材料の場合、および銅系材料の場合には、金属III化合物水溶液が酸性タイプであることが好ましい。

【0026】また、金属IIIがモリブデン、タングステン、バナジウム、レニウム、クロム、マンガン、アンチモン、チタン、ジルコニウムのように非晶質もしくは微

結晶構造の化合物を形成しやすいものから選ばれる場合には、その置換析出の際に十分に緻密な析出物を形成するので、この置換析出めっき用水溶液に析出物緻密化用添加剤を必要としないが、金属IIIが銅、スズ、鉛、インジウム、鉄、亜鉛、ニッケル、コバルト、金、銀、白金、パラジウム、ロジウムおよびイリジウムのように金属状態で金属IIめっき皮膜中に充填されるもの場合には、添加剤を併用することにより充填状態を制御することも可能である。もちろん、何れの場合も、pHを適切に制御するための酸もしくはアルカリ添加剤、金属IIイオンの安定化や析出電位および析出速度を制御するための錯化合物などを添加剤として添加することは可能である。これらの添加剤は、所望の充填状態および充填量、作業性などに応じて適時選択すべきである。

【0027】本発明により金属IIの置換析出型めっき皮膜中に分散析出する金属IIIの化合物は、このめっき皮膜中のポーラスな部分を充填することが目的であるから、金属IIIを含むものであれば金属IIIと他の物質との化合物や合金であってもよいし、金属IIIそのものであってもよい。従って、置換析出型金属IIめっき皮膜を形成した後に、この金属IIめっき皮膜に金属IIIの化合物を充填するためのめっき用水溶液には、金属III化合物イオンもしくは金属IIIのイオンが含まれていなければならない。

【0028】ただし、ここで前記金属III含有析出物による充填反応が正常に行われるために、該金属III含有イオンと該金属IIIの化合物との酸化還元反応における酸化還元電位は、素材金属Iとそのイオンとの酸化還元反応における酸化還元電位より貴であることが必要である。

【0029】従って、金属III含有析出物を形成するための水溶液に含まれる金属III化合物イオンを構成する金属IIIのイオン価数は、最終的に置換析出型金属IIめっき皮膜中に分散析出された金属III含有析出物の金属IIIのイオン価数より大きなものとなる。換言すれば、分散析出した該金属III析出物とは、溶液中の金属IIIの化合物イオンが還元されて生成されたものである。

【0030】すなわち、置換析出型めっき金属IIの皮膜に対する金属III含有析出物による充填反応は、置換析出型金属IIめっき皮膜がポーラスであることにより、金属III含有イオンを含有する溶液が、金属IIめっき皮膜中に拡散浸透して素材金属Iの表面まで到達することができ、従って、素材金属Iのイオン化反応(酸化反応)により放出される電子を、金属III含有イオンが受け取って還元されることにより行われるのである。

【0031】この充填反応にはさらにもう一つの利点がある。それは、既に形成されている置換析出型金属IIめっき皮膜において、それを構成する金属IIの酸化還元電位が素材金属Iの酸化還元電位より必ず貴であることで

めっき皮膜中にタングステン酸化物が分散共析していることが確認された。図3Bおよび図4Bにおいて、置換析出型めっき皮膜(Snマッピング図)に一部欠陥が見えるが、これは基材を構成しているACSA素材中に析出しているSiが置換析出型スズめっき皮膜形成の際にエッチングされずに残留した部分によるものである。

【0039】〔比較例1〕実施例1と同様の方法によりアルカリタイプの置換析出型スズめっき皮膜を有するアルミニウム合金試料を製し、そのまま皮膜表面にセロテープを貼り付け、その上から爪で強く擦り、セロテープを剥離すると皮膜のほとんどがセロテープに付着して剥離した。

【0040】〔比較例2〕実施例2と同様の方法で酸性タイプの置換析出型スズめっき皮膜を有するアルミニウム合金試料を製し、そのまま皮膜表面にセロテープを貼り付け、その上から爪で強く擦った後、セロテープを剥離すると皮膜の一部がセロテープに付着して剥離した。

【0041】〔実施例3〕実施例1と同様の方法でアルカリタイプの置換析出型スズめっき皮膜を有するアルミニウム合金試料を製し、これを70℃に加熱された $\text{H}_2\text{VO}_4$ の20g/リットル水溶液中に3分間浸漬して、スズめっき皮膜をバナジウム酸化物で充填した。得られた改質充填めっき皮膜の表面に、セロテープを貼り付け、その上から爪で強く擦った後、セロテープを剥離したところ、全く異常が認められなかった。

【0042】〔実施例4〕実施例1と同様の方法でアルカリタイプの置換析出型スズめっき皮膜を有するアルミニウム合金試料を製した。40℃に加熱された $\text{CrO}_3$ の3g/リットル水溶液に、pH調整剤として $\text{HNO}_3$ の0.3g/リットルと、アルミニウムのエッチング剤として $\text{HF}$ の1g/リットルを添加した混合水溶液中に、前記めっき皮膜付きアルミニウム合金試料を1分間浸漬して、スズめっき皮膜をクロム水和酸化物で充填した。得られた改質充填めっき皮膜の表面に、セロテープを貼り付け、その上から爪で強く擦った後、セロテープを剥離したところ、全く異常が認められなかった。さらに、この試料を塩水噴霧試験器(JIS-Z-2371に準拠)を用いて促進腐食環境に1週間放置したが、全く発錆が認められなかった。

【0043】〔実施例5〕 $\text{NaOH}$ が100g/リットル、 $\text{ZnO}$ が20g/リットル、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が1g/リットル、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ が5g/リットル、 $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が5g/リットル含まれている混合水溶液を40℃に加熱し、その中に、アルカリ脱脂剤にて表面を清浄にしたアルミニウム合金材(実施例1と同様のもの)を3分間浸漬し、アルカリタイプの置換析出型合金亜鉛めっき処理を施した。この合金亜鉛めっき皮膜を有するアルミニウム合金試料に、実施例1で用いたアルカリタイプの置換型スズめっき処理を施

し、(60℃にて3分間処理)亜鉛めっき皮膜を金属スズで充填した。この皮膜表面に、セロテープを貼り付けて爪で強く擦ってから剥離したところ、全く異常が認められなかった。

【0044】〔比較例3〕実施例5と同様の方法でアルミニウム合金試料にアルカリタイプの置換析出型亜鉛合金めっきを施し、得られた皮膜表面にセロテープを貼り付けて爪で強く擦ってから剥離したところ、皮膜の一部がセロテープに付着して剥離した。

【0045】〔実施例6〕実施例1と同様の方法でアルカリタイプの置換析出型スズめっき皮膜付きアルミニウム合金試料を製し、これに、実施例5で用いたアルカリタイプの置換析出型合金亜鉛めっき処理を施し(40℃にて3分間処理)、スズめっき皮膜を亜鉛合金で充填した。この皮膜表面に、セロテープを貼り付けて爪で強く擦ってから剥離したところ、皮膜にはごく僅かの剥離しか認められなかった。

【0046】〔実施例7〕アルカリ脱脂剤にて表面を清浄にされた後、60℃の10%硫酸水溶液で酸洗された冷延銅板(70mm×150mm×0.8mm)を、40℃に加熱され、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が25g/リットル、98% $\text{H}_2\text{SO}_4$ が10g/リットル含まれる混合水溶液中に1分間浸漬して置換析出型銅めっき皮膜を形成した。この銅めっき皮膜を70℃に加熱これに $\text{K}(\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O}))$ の30g/リットル水溶液中に3分間浸漬して、銅めっき皮膜をアンチモン化合物で充填した。この皮膜表面に、セロテープを貼り付けて爪で強く擦ってから剥離したところ、皮膜には、ごく僅かの剥離しか認められなかった。

【0047】〔比較例4〕実施例7と同様の方法で置換析出型銅めっき皮膜付き冷延銅板試料を製し、その皮膜表面にセロテープを貼り付けて爪で強く擦ってから剥離したところ、皮膜のほとんどがセロテープに付着して剥離した。

【0048】〔実施例8〕アルカリ脱脂剤にて表面を清浄にされた電気亜鉛めっき銅板(70mm×150mm×0.8mm、亜鉛膜厚:約20μm)を、実施例7で用いた置換析出型銅めっき液に30秒間浸漬してその表面に銅めっき皮膜を形成した。この銅めっき皮膜を70℃に加熱した $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の50g/リットル水溶液中に3分間浸漬して銅めっき皮膜をモリブデン酸化物で充填した。この皮膜表面に、セロテープを貼り付けて爪で強く擦ってから剥離したところ、全く異常が認められなかった。

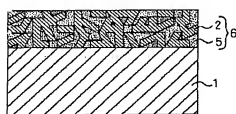
【0049】〔比較例5〕実施例8と同様の方法で置換析出型銅めっき皮膜付き冷延銅板試料を製し、この皮膜表面にセロテープを貼り付けて爪で強く擦ってから剥離したところ、皮膜のほとんどがセロテープに付着して剥離した。

【0050】〔実施例9〕アルカリ脱脂剤にて表面を清

【図1】



【図2】



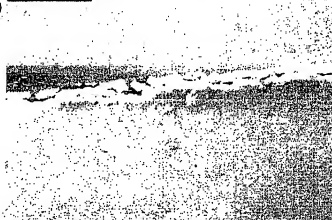
- 1…金属I基材
- 2…折出金属II
- 3…循環折出型金属IIめっき皮膜
- 4…型跡
- 5…金属II含有折出物
- 6…破質充填めっき皮膜

【図4】

図面代用写真

A (SEM像)

10.0um

←埋め込み  
樹脂←めっき  
皮膜←アルミ  
ニウム  
基板

B (Sn)



C (W)

